

Chemical product barcode identification system

Patent number: DE4436923
Publication date: 1996-02-08
Inventor: ADLER BERNHARD PROF DR (DE); SAUER WOLFGANG DR (DE); HAMANN JUERGEN (DE)
Applicant: BUNA GMBH (DE)
Classification:
- **international:** G06K17/00; G01N21/17; G06K1/12; G07C11/00
- **european:** G06K19/10
Application number: DE19944436923 19941015
Priority number(s): DE19944436923 19941015

Report a data error here

Abstract of DE4436923

The identification system uses a barcode which indicates both the structure and purity of the chemical product, obtained via a spectrum analysis system, e.g. IR, UV, visible light, nuclear magnetic resonance, or mass, spectroscopy. The barcode is applied at the mfr. point and secures the product until it reaches the required destination. The barcode is provided directly from the spectrometer data using an on-line process, with a scanner, coupled to an electronic data processor, checking the product leaving the mfg. point and entering the destination point, to detect falsification of the barcode, or its destruction by access to the identified product.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 44 36 923 C 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
G 06 K 17/00
G 01 N 21/17
G 06 K 1/12
G 07 C 11/00

⑲ Aktenzeichen: P 44 36 923.9-53
⑳ Anmeldetag: 15. 10. 94
㉑ Offenlegungstag: —
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 2. 96

DE 44 36 923 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Buna GmbH, 06258 Schkopau, DE

⑦② Erfinder:
Adler, Bernhard, Prof. Dr., 06132 Halle, DE; Sauer,
Wolfgang, Dr., 06118 Halle, DE; Hamann, Jürgen,
06130 Halle, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 41 15 355 A1
DE 32 34 345 A1
IBM Technical Disclosure Bulletin, Vol. 33, No. 6 A,
Nov. 1990, pp. 51/52, 56/57, 61/62, 65/66, 71/72;
Informatik Fachberichte 8, Springer-Verlag 1977,
S. 71-79;

⑤④ Verfahren zur Deklaration chemischer Produkte im Warenverkehr mit Transportgebinden

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren, chemische Produkte durch einen Barcode gemäß ihrer Struktur und Reinheit zu deklarieren. Der Barcode wird aus einem Teil- oder Gesamtspektrum bekannter Analysenverfahren wie z. B. der IR-, UV/VIS-, ¹H-, ¹³C-NMR-, MS-Spektroskopie oder Kopplungen dieser Methode mit Trennverfahren wie der GC-, LC- oder SEC-Methode gebildet, wobei ausgesuchte, die Qualität prägende spektroskopische Merkmale zur Bildung des Barcodes genutzt werden. Durch eine geeignete Logistik der Beprobung der Emballagen und mit einem speziellen Verfahren einer fälschungssicheren Übertragung des Codes auf die Gebinde kann die Warenausgangskontrolle des Herstellers als Wareneingangskontrolle bei der Weiterverarbeitung genutzt werden. Dieses Deklarationsprinzip ist auch im grenzüberschreitenden Verkehr zur schnelleren Zollabfertigung dann verwendbar, wenn zwischen der Endstellung spektraler Daten und dem Barcode eine fälschungssichere weitere Codierung durch eine Autokorrelationsfunktion erfolgt. Bisher übliche Summenparameter zur Warendeclaration können aus spektroskopischen Daten über ein neuronales Netz simulativ für Vergleichszwecke erstellt werden.

DE 44 36 923 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Deklaration und automatischen Identifizierung chemischer Produkte im Warenverkehr mit Transportgebinden von einem Ort zu einem zweiten. Die Erfindung findet Anwendung im Handel zwischen Hersteller und Verbraucher chemischer Produkte, wobei Lieferungen auch grenzüberschreitend sein können. Eine Anwendung bei Nahrungsgütern oder anderen sich in Transportgebinden befindlichen Gütern ist möglich.

Bekannt ist, daß chemische Produkte zwecks ihrer Handhabung oder ihres Transportes zu deklarieren sind. Die DIN ISO 9000 bis 9004 und die ihnen adäquate EN 2900 enthalten in den Anstrichen 4.10.1 und 4.10.3 Aussagen, die die Verbindlichkeit der Prüfungen regeln. Speziell zur Eingangsprüfung ist in Anstrich 4.10.1 ausgeführt, "daß ein zugeliefertes Produkt nicht verwendet oder verarbeitet wird, solange es nicht geprüft ist oder in anderer Weise verifiziert wurde" ... "Die Verifizierung muß dabei dem Qualitätssicherungsplan entsprechen", d. h., durch Vereinbarungen zwischen Kunden und Lieferanten zustandekommen.

Diese Prüfungen basieren auf der Ermittlung physikalisch-chemischer Analysenkenndaten, die über Verfahren oder off line-Analytik gewonnen werden. Derzeit dominieren in der Deklarationsanalytik Parameter, die ihrem Charakter nach als nicht stoff- oder strukturspezifisch anzusehen sind, wie:

Säurezahl (SZ),
 Verseifungszahl (VZ),
 Brechungsindex (n_D^{20}),
 Dichte (d^{20}),
 Schmelz und Siedepunkt (F, K_p),
 Viskosität (η),
 pH-Wert (pH),
 elektrische Leitfähigkeit (κ) usw.

Obwohl jede dieser Einzelgrößen die Struktur einer chemischen Verbindung nicht abzubilden vermag, lassen sich aus einer Menge derartiger Kennzahlen recht wohl Rückschlüsse auf den vorliegenden Stoff ziehen. So werden z. B. Phthalsäureester in der Kombination SZ, VZ, n_D^{20} , κ , d^{20} , und einer Farbzahl charakterisiert, ungeachtet der Tatsache, daß einige der aufgeführten Größen nicht nur miteinander korrelieren, sondern nach FISCHER/PRESTING (Laboratoriumsbuch für die Untersuchungen technischer Wachs-, Harz- und Ölgemenge. W. Knapp Verlage Halle 1958) arithmetisch miteinander verknüpft sind. Das Nichtabbilden der Struktur in früheren Jahren hat historisch bei Kunden und Lieferanten zu dieser eigentlich anachronistischen Analysenstrategie geführt. Dabei besteht im Einzelfalle derzeit eher die Tendenz, noch weitere unspezifische Parameter zur Charakterisierung heranzuziehen, wenn zufällige Diskrepanzen in der Qualität auftreten.

Bekannt ist ferner, daß einige Firmen die Qualität einer Stabilisator-type durch visuellen IR-Spektrenvergleich anbieten. Die Spektren werden beim Hersteller und Anwender der Stabilisator-type gleichermaßen aus Partie- oder Stichproben erstellt und verglichen. Dieser Code ist jedoch einfach nachvollziehbar, d. h., nicht fälschungssicher, da die Strukturen und IR-Spektren international veröffentlicht sind. Zum anderen werden Verunreinigungen, durch die Untersuchungsmethoden bedingt, < 2—5% nicht erfaßt, können also nicht zur Codierung und damit Warendeklaration dienen. Bekannt ist weiterhin der Gebrauch programmierbarer Speicherkarten zur Überwachung der Verteilung von Gütern und Waren. Dabei wird der jeweilige Standort des Behälters über einen Sender erfaßt und so ein "innerbetrieblicher" Verteilungsprozeß der Behältnisse mit oder ohne Waren gewährt. Diese Technologie dient also nicht einer Warendeklaration, sondern der Standortbestimmung. Eine ähnliche Erfindung (DE 32 34 345 A1) liegt mit dem sogenannten elektronischen Speicherblock zur Kennzeichnung von Werkstücken vor.

Bekannt ist außerdem, daß Waren vor allem im Konsumbereich durch Barcodes deklariert werden. Derzeit sind verschiedene Barcodesysteme (Code 39, Code 128, Codabor, 2 aus 5 interleaved EAN-13 usw., im Einsatz (Barcode-Drucker-Lesesystem Gesamtkatalog 3/93 der Firma MIKO Dato GmbH). Zu Kennzeichnung von Chemikalien schlägt die Patentanmeldung DE 41 15 355 A1 Barcode die sogenannten CARN-Nummer vor, eine Konzentrationsangabe mit Zubereitungsschlüssel.

Es ist auch ein System beschrieben worden IBM Technical Disclosure Bulletin, Vol. 33, No. 6A, Nov. 1990, Seiten 51/52, 56/57, 61/62, 65/66, 71/72), bei dem der Warenverkehr mit Handelswaren durch Anbringen von Barcode, welche elektronisch lesbar sind, vereinfacht werden soll. Jedoch steht dabei die Umsetzung von alphanumerischen Zeichen in einen Barcode im Vordergrund.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Deklarationsanalyse für hergestellte chemische Produkte auf ein die Struktur direkt abbildendes Verfahren umzurüsten und dabei den Aufwand der Deklaration wesentlich zu senken sowie das Abfüllen und den Transport der chemischen Produkte durch elektronische Systeme zu überwachen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Merkmale des PA1 gelöst.

Struktur und Verunreinigungen des zu deklarierenden chemisches Produktes werden über eine Menge von Signalen und signalfreien Bereichen einer spektroskopischen Methode bestimmt. Je nach vorliegender Struktur und dem geforderten Reinheitsgrad des chemischen Produktes können dazu die kernmagnetische Resonanzspektroskopie an ^1H -Kernen, die kernmagnetische Resonanzspektroskopie an ^{13}C -Kernen, die Absorptionsspektroskopie im ultravioletten bzw. sichtbaren Bereich des Lichtes, die Fourier-Transform-Spektroskopie im Infrarotbereich oder die Massenspektroskopie sowie Trennverfahren wie Gas- bzw. Flüssigchromatographie oder Säulenausschlußchromatographie angewendet werden.

Die Menge der gewonnenen Strukturmerkmale wird in Form eines Merkmalsvektors:

$$\vec{x}^A = \{x_1, x_2, \dots, x_d\} \quad (1)$$

x_i spektrales Merkmal im vereinbarten Spektralbereich,
 \vec{x}^A Analysenspektrum als Intensitätsfile,
 unter Beachtung der ihnen anhaftenden Unschärfe mit einem Referenzspektrum vereinbarten Qualität in
 Relation gesetzt

$$\vec{x}^A \mathcal{R} \vec{x}^{Q_j}, \quad (2)$$

\vec{x}^{Q_j} Referenzspektrum vereinbarter Qualität.
 Dabei darf die Abweichung zwischen \vec{x}^A und \vec{x}^{Q_j} eine vereinbarte Schranke nicht übersteigen. Sie ist einmal
 durch:

$$D_{EU} = \sum_{i=1}^d (x_i^A - x_i^{Q_j})^2 \quad (3)$$

mit

$$0 \leq D_{EU} \leq D_{max} \quad (4)$$

D_{EU} EUKLIDISCHE Distanz zwischen Analyse und Referenzspektren,
 D_{max} zur Qualitätsnorm Q_j passende Maximalabweichung
 oder durch die maximale Abweichung eines Einzelwertes

$$\Delta x_i = x_i^A - x_i^{Q_j} \quad (5)$$

gegeben.

Liegt im Sinne der getroffenen Qualitätsvereinbarung Q_j hohe Ähnlichkeit zwischen Analysen- und Referenzspektren vor

$$\vec{x}^A \approx \vec{x}^{Q_j}, \quad (6)$$

so erfolgt die Umsetzung des Spektrums in einem Barcode gemäß:

$$f(c) = x_i \rightarrow [0, 1, \dots, 9] \quad (7)$$

d. h., jedem spektralen Merkmal x_i wird ein Zahlenwert im Barcode zwischen 0 und 9 zugewiesen.

War die Ähnlichkeit zwischen Referenz und Analysen entsprechend der Qualitätsvereinbarung gegeben und erzeugt die Struktur wegen ihrer Komplexität ein außerordentlich signalreiches Spektrum z. B. bei Massenspektren von Verbindungen hoher Molmasse, so läßt sich vor der Anwendung des Barcodes eine Reduzierung der Merkmale über die Autokorrelationsfunktion

$$A_s = \sum_{i=1}^{s_{max}} (m_i \cdot m_{i+s}) \quad (8)$$

mit

$$0 \leq s \leq s_{max} \quad (9)$$

und anschließender Normierung

$$A'(s) = A(s)/A(0) \quad (10)$$

organisieren. Diese zweite Codierung ist darüber hinaus so komplex, daß sie als fälschungssicher angesehen werden kann. Sie ist auf jedem Fall nicht rückcodierbar und ist verabredungsgemäß durch Änderung von s äußerst variable veränderbar.

Der Barcode wird on line aus dem Spektrometerrechnerspeicher auf ein mit dem Transportgebinde fest verankerten elektronischen Datenspeicher (z. B. Magnetkarte) unter Zuhilfenahme eines Rechnernetzes übertragen. Das Verschließen des Gebindes ist mit einer elektronischen Aquittance ebenfalls auf dem elektronischen Datenspeicher verbunden. Auf dem Barcodestreifen wird eine weitere Kennung so gesetzt, daß ein unbefugtes Öffnen des Gebindes zwecks Fälschung oder Verfälschung des Produktes zu einer irreversiblen Veränderung des Deklarationscodes führt.

Als weitere Transportsicherung, sowohl was die Warenqualität als auch das bewußte Fälschen des Gebindeinhaltes anbetrifft, kann die zweimalige Beprobung eines Gebindes am Abfüllort mit obengenannter Technologie gegebenenfalls bei geplantem grenzüberschreitenden Verkehr unter Zollkontrolle angesehen werden. Dabei wird die erste Probe am Gebindeauslauf einer Probefüllung genommen. Sie muß mit der Kundenforderung übereinstimmen bzw. signalisiert bei Nichtübereinstimmung eine eventuelle Gebindeverunreinigung. Erfolgt unter Zollaufsicht darüber hinaus die zweite Beprobung am oberen Einfüllstutzen des Gebindes mit anschließender Deklarationsanalyse und stimmen beide Analysen überein, gilt das Gebinde fälschungssicher befüllt. Das heißt, in formaler Analogie zur Werksgrenzenkontrolle kann eine Zollgrenzen überschreitende Lieferung ebenfalls an der Barcodekennung identifiziert und bei gegebener Nichtübereinstimmung zurückgewiesen werden.

Die Identifizierung der Ware erfolgt mittels Barcodeleser vorm Werktor bzw. vor Überschreiten einer Staatsgrenze. Kriterien der Zurückweisung einer Ware sind, daß

- ein falsches Produkt durch Nichtübereinstimmung zwischen elektronischen Code und gespeicherten Code oder an der Zeitüberschreitung erkannt wird,
- ein zwar zutreffendes Produkt nicht die vereinbarte Qualitätsnorm aufweist oder
- durch unbefugtes Öffnen des Gebindes während des Transportes der Barcode entstellt wurde.

Die gemäß Kundenabsprachen getroffenen und für den Kunden für Vergleichszwecke als auch für die Weiterverarbeitung bisher benutzten empirischen Summenparameter wie zum Beispiel Dichte, Brechungsindex, Viskosität, Säure-, Ester- und Verseifungszahl u. a. können aus den Spektren über Neuronale Netze simuliert werden. Als Eingangsdaten dienen die spektralen Parameter einer Lernmenge qualitätsgerechter, wie nicht qualitätsgerechter Chargen.

Die Erfindung wird beispielhaft unter Zuhilfenahme von Abbildungen näher erläutert:

Abb. 1 Aus dem C-13-NMR-Spektrum abgeleiteter Barcode für 2-Ethylhexanol

Abb. 2 Fallstudie zur fälschungssicheren Warendeklaration

1. Barcodeerstellung

Der Transportbehälter oder der Lager- bzw. Zwischenlagertank ist eindeutig durch eine Zahlenkombination identifiziert. Bei Mehrkammerbehältnissen erhalten die Kammern des Behälters eindeutige Identifikatoren. Ein Probenahmebehältnis, das die Probenahme an den Ausläufen der Behälter ermöglicht, ist mittels Barcode mit diesem Identifikator zu kennzeichnen. Das Probenahmebehältnis ist so an das Analysengerät gekoppelt, daß ein diskretes Behältnis zur Probeübergabe an das Analysengerät entfällt. Nach Erstellung des oder der Spektren erzeugt die direkt gekoppelte Barcodeeinheit daraus den Barcode. Dieser enthält dann außerdem den Identifikator, der als Barcode von dem Probenahmebehältnis gelesen wird (Abb. 1).

Ein mit einem FT-NMR-Spektrometer aufgenommenen C-13-NMR-Spektrum für 2-Ethylhexanol wird in einem Strichcode unter Zuhilfenahme der Beziehungen (1) bzw. (7) übertragen.

Im Vergleich zum C-13-NMR-Spektrum für 2-Ethylhexanol mit Verunreinigungen ist aus dem Scannen des Barcodes eine entsprechende Abweichung zu entnehmen.

2. Anbringen des Barcodes

Die Barcodes sind maschinenlesbar auf einem Untergrund (z. B. Magnetkarte) zu fixieren, der mit einem Material oder einer Vorrichtung verbunden ist, welches eine Zwangsverriegelung der Entleerungs- bzw. Befüllöffnung des Transportbehälters oder des Lager- bzw. Zwischenlagertanks erlaubt und beim Öffnen und Entfernen der Zwangsverriegelung zu einer Zerstörung bzw. Veränderung des Barcodes führt (Abb. 2c). Das Fixieren des Barcodes auf der Unterlage zur Zwangsverriegelung kann sowohl direkt am Transportbehälter oder Tank nach elektronischer Zwischenspeicherung der durch die Analysengeräte ausgegebenen Informationen, als auch unabhängig vom Tank oder Transportbehälter im Bereich des Analysengerätes erfolgen.

Das Anbringen der Unterlagen mit dem Barcode ist analog dem Verplomben eines Zollgutes an den möglichen Befüllöffnungen so auszuführen, daß Armaturen und/oder Verschlüsse des Transportbehälters oder Tanks nicht ohne Veränderung der Unterlage und/oder des Barcodes zu öffnen sind.

3. Kontrolle des Barcodes

Die Kontrolle des Barcodes setzt eine Leseinheit voraus, die vor Ort am Transportbehälter oder Tank eingesetzt werden kann. Die Informationen des Barcodes lassen folgende Vergleichskontrollen zu, wie in der Fallstudie Abb. 2 dargestellt.

Es bedeuten:

A, A', B = Barcode

1, 2, 3, 3a, 3b, 4 = Analysen, Befüll- oder Entleerungsvorgänge.

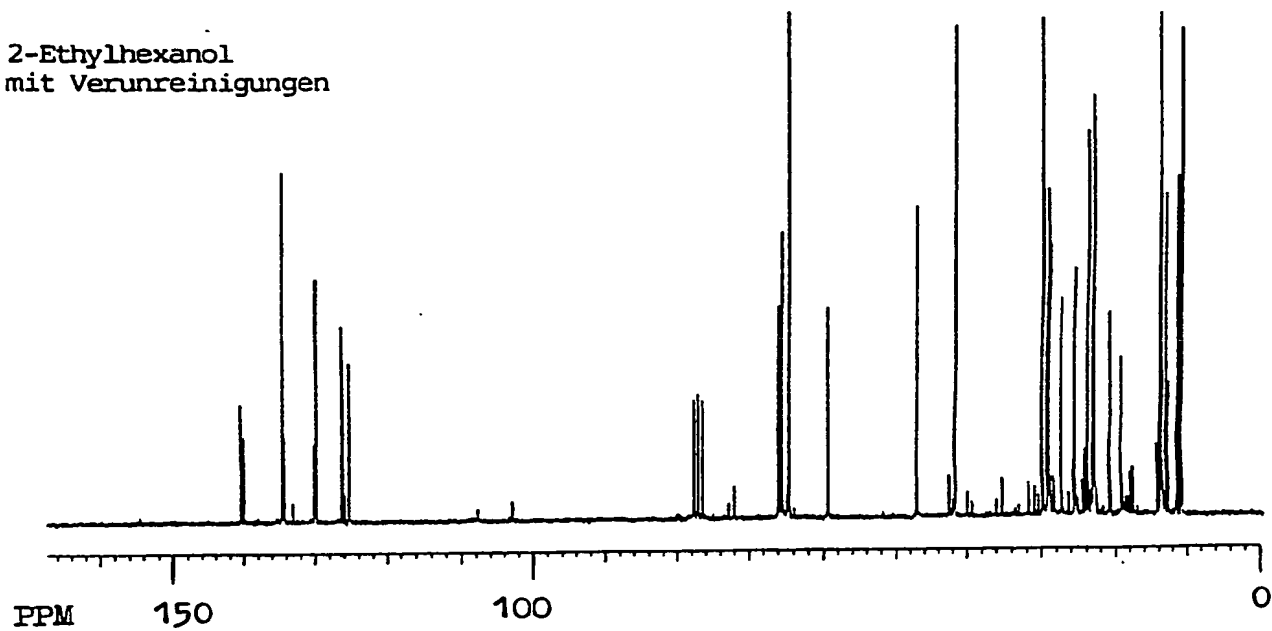
- a) Vergleich der festgestellten Barcodestruktur A mit einer intakten vorgegebenen Barcodestruktur.
 b) Vergleich des Identifikators am Transportbehälter oder am Tank mit dem entsprechenden Teil aus dem Barcode.
 Irrtümliche Fehlabfüllung (2) aus Tank B kann wegen Nicht-Übereinstimmung zwischen Barcode B und Embalagen Code B verhindert werden. Irrtümlich bezieht sich auch und vor allem auf eine Ware gleicher chemischer Struktur, der anderen als bei A geforderten Qualität. 5
 c) Vergleich der im Barcode A' fixierten Angaben zum Stoff oder Stoffgemisch oder zur Partie im Transportbehälter oder Tank mit den geforderten Daten zum Stoff oder Stoffgemisch oder zur Partie.
 Zur bewußten Fälschung wird die Zwangsverriegelung geöffnet, damit entsteht sich die Codierung an der Embalage nicht nachvollziehbar für den Fälscher. 10
 d) Vergleich eines Grenzbarcodes, der die maximal zulässigen Abweichungen im Medium des Transportbehälters oder Tanks ausweist mit dem nach Analyse des Mediums erzeugten Barcode.
 Eine Embalage mit vorliegenden Reinigungszertifikat wird nach einer Teilbefüllung analysiert (3). Die Analyse weist nicht die geforderte Qualität A auf, sondern nur A'. Die Befüllung wird abgebrochen.
 e) Vergleich des Barcodes während und nach dem Befüll- oder Entleervorganges mit dem Barcode des Mediums vor dem Einleiten dieser Vorgänge. 15
 Ordnungsgemäße Befüllung einer Embalage. Die Analysen vom Boden (3a) und vom Behälteroberteil (3b) stimmen mit der geforderten Norm überein (A).
 f) Vergleich der festgestellten Abfüll-, Transport- oder Lagerbedingungen mit den entsprechenden im Barcode (A) fixierten Ausgangsbedingungen. Dadurch lassen sich z. B. die Dauer dieser Vorgänge oder Temperaturänderungen überprüfen. 20
 Barcode auf dem magnetischen Träger wird durch irrtümliche oder bewußt für einen Fälschungsvorgang vorgesehenen Zeitüberschreitung entsteht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Deklaration chemischer Produkte im Warenverkehr mit Transportgebinden, wobei das chemische Produkt an einem ersten Ort in ein Transportgebinde eingegeben, unter Verschuß gebracht, verplombt und an einem zweiten Ort aus diesem entnommen wird und das chemische Produkt während einer Lagerung am ersten und/oder zweiten Ort sowie während des Transportes zwischen dem ersten und dem zweiten Ort hinsichtlich seiner Qualitätsnorm in der Regel keine Veränderungen erfährt, dadurch gekennzeichnet, daß 30
 — eine zu deklarierende Probe des chemischen Produktes vor ihrem Warenausgang am ersten Ort aus dem Transportgebinde entnommen und durch eine einzige spektrale Information in Struktur und Reinheit entsprechend einer vereinbarten Qualitätsnorm vorzugsweise unter Nutzung neuronaler Netze charakterisiert wird, 35
 — aus der chemischen Struktur in Form ihrer spektralen Merkmale bestehend aus Signalen und signalfreien Spektralbereichen ein Barcode erstellt und on-line aus dem Spektrometerdatenspeicher direkt auf eine mit dem Transportgebinde fälschungssicher verbundenen elektronischen Datenspeicher übertragen wird und 40
 — der Warenausgang am ersten Ort sowie der Wareneingang am zweiten Ort mittels Scanner und elektronischen Datenverarbeitungseinrichtungen registriert, mit einem hinterlegten Barcode verglichen und dokumentiert wird, wobei eine weitere chemisch-analytische Kontrolle des Wareneinganges am zweiten Ort dann entfallen kann, wenn zwischen dem ersten und dem zweiten Ort ein unkontrollierter Eingriff in das Transportgebinde bei Zerstörung oder Verfälschung des Barcodes auszuschließen ist. 45
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß empirische Summenparameter des chemischen Produktes als Lernmenge mittels neuronaler Netze oder anderer Mustererkennungsverfahren aus den gewonnenen spektralen Merkmalen abgeleitet werden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

2-Ethylhexanol
 mit Verunreinigungen



2-Ethylhexanol

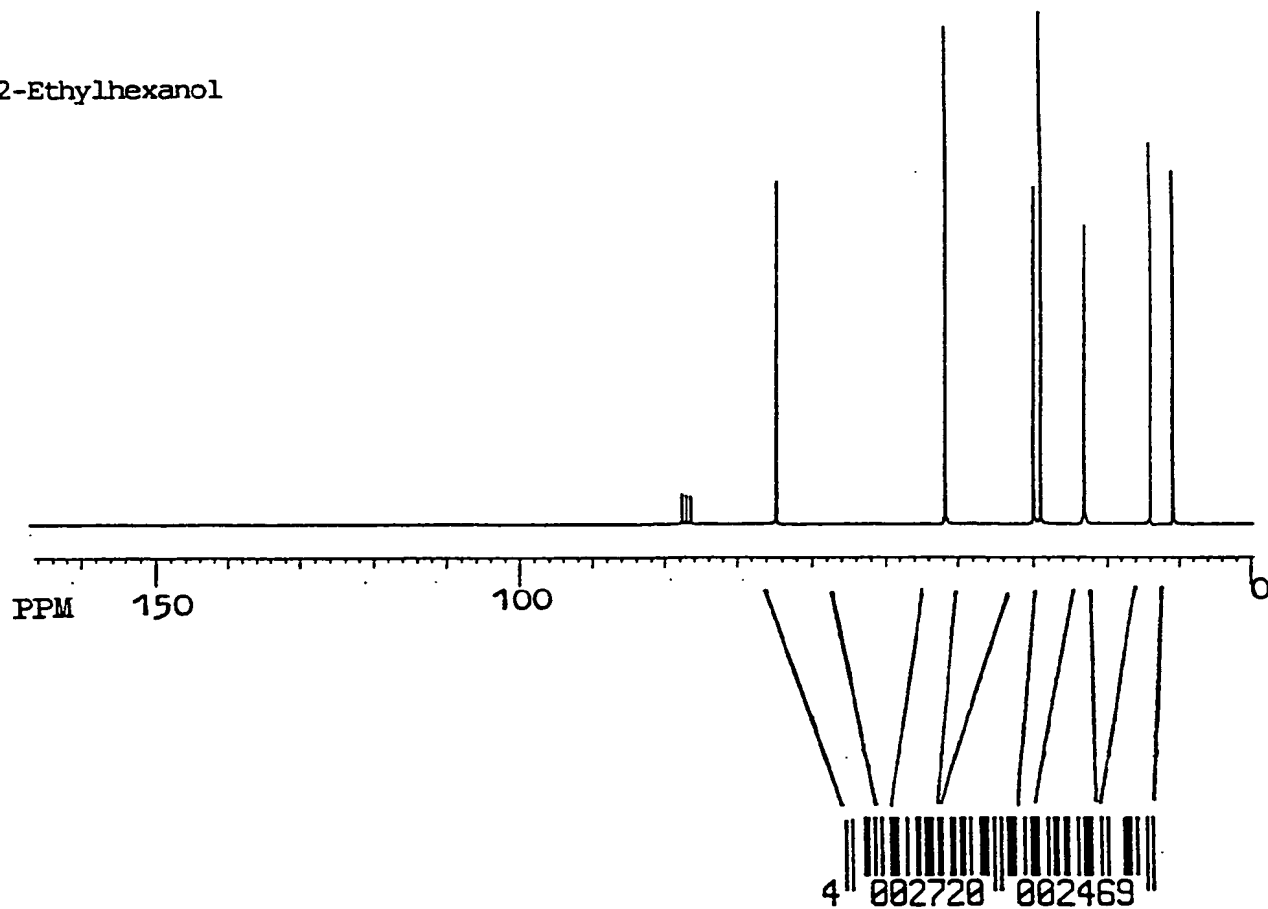
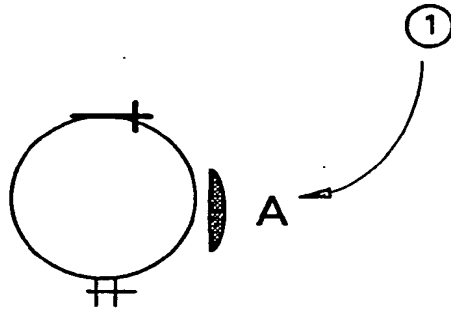
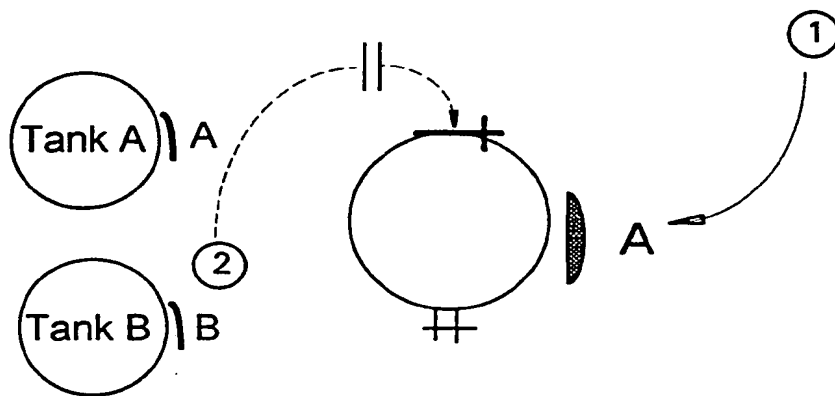


Abbildung 1

a)



b)



c)

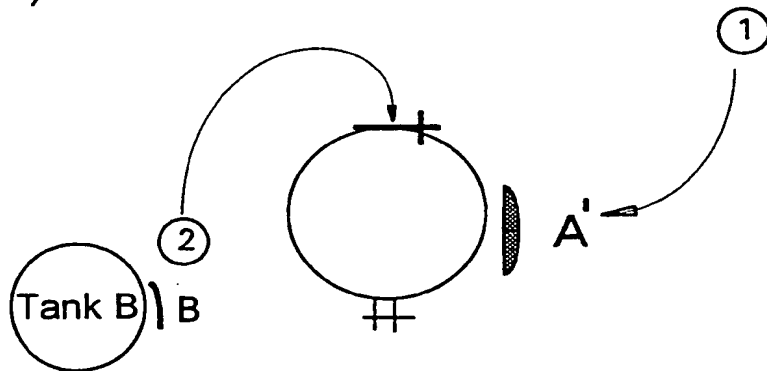
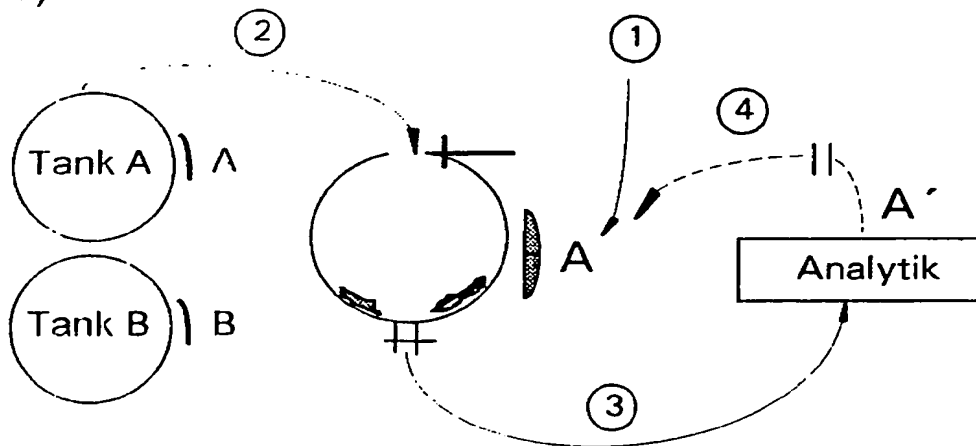


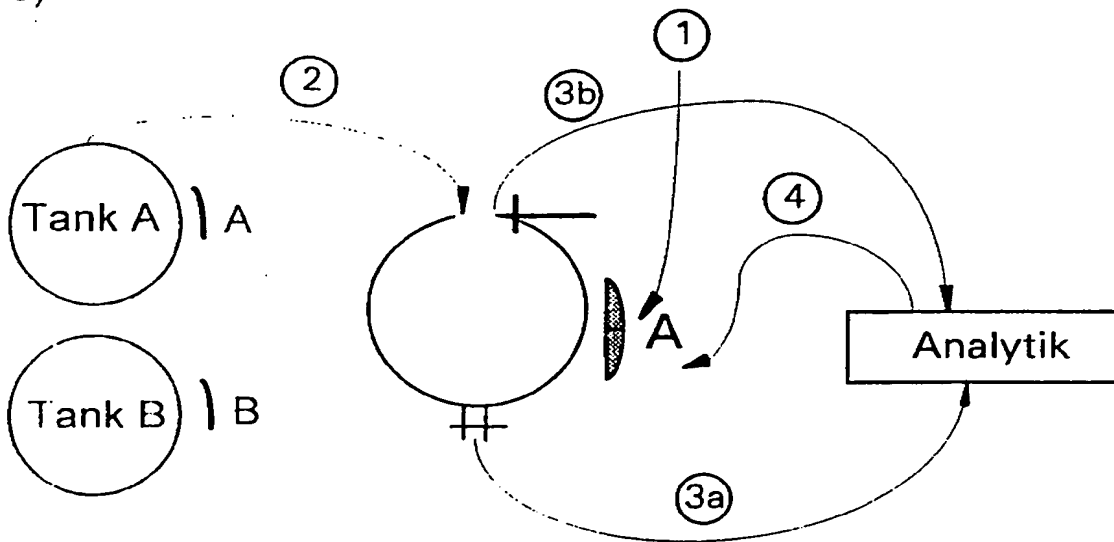
Abbildung 2: Fallstudien zur fälschungssicheren Warendeclaration

- a) Codesetzen unter Zollaufsicht gemäß Liefervereinbarung
- b) Fehlabbüllung $B \neq A$ nicht möglich
- c) bewußte Fälschung durch Zwangsöffnung mit Codeveränderung
- d) Befüllung eines zertifizierten, aber doch nicht reinen Tanks
- e) ordnungsgemäße Betankung bei Übereinstimmung zwischen Beprobung 3a & 3b mit der Liefervereinbarung
- f) Zerfallsdatum (Stunde) überschritten mit Codezerstörung

d)



e)



f)

